

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-47314

(P2002-47314A)

(43) 公開日 平成14年2月12日 (2002.2.12)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テーマコード(参考)

C 0 8 F 10/06

C 0 8 F 10/06

4 J 0 2 8

4/625

4/625

4 J 1 0 0

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2001-136431(P2001-136431)

(22) 出願日 平成13年5月7日(2001.5.7)

(31) 優先権主張番号 特願2000-151675(P2000-151675)

(32) 優先日 平成12年5月23日(2000.5.23)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000002071

チッソ株式会社

大阪府大阪市北区中之島3丁目6番32号

(71) 出願人 596032100

チッソ石油化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目7番3号

(72) 発明者 八幡 剛司

千葉県市原市五井海岸5番地の1 チッソ

石油化学株式会社高分子研究所内

(72) 発明者 中野 正人

千葉県市原市五井海岸5番地の1 チッソ

石油化学株式会社高分子研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 弾性ポリプロピレン

(57) 【要約】

【課題】 透明性に優れた弾性ポリプロピレンを提供すること。

【解決手段】 メタロセン化合物 (A)、活性化化合物 (B) および所望により有機アルミニウム化合物 (C) を含むメタロセン触媒 (I)、該メタロセン触媒 (I) を微粒子担体 (D) に担持させた担持型メタロセン触媒 (II)、または該担持型メタロセン触媒 (II) に有機アルミニウム化合物 (E) を添加して得られた担持型メタロセン触媒 (III) を用いて得られるポリプロピレンであり、核磁気共鳴スペクトルによる①アイソタクチックペンタッド分率 (mmmm) が0.150~0.749、②2,1-挿入反応に起因する異種結合が0.11~20mol%、③1,3-挿入反応に起因する異種結合が0~10mol%であり、そして④融点 (Tm) が50~160℃であるように弾性ポリプロピレンを構成する。

(2)

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】メタロセン化合物(A)、活性化化合物(B)および所望によって使用する有機アルミニウム化合物(C)を含むメタロセン触媒(I)、該メタロセン触媒(I)を微粒子担体(D)に担持させて得られた担持型メタロセン触媒(II)、または、該担持型メタロセン触媒(II)に有機アルミニウム化合物(E)を添加させて得られた担持型メタロセン触媒(III)のいずれかを触媒に用いて得られるポリプロピレンであって、核磁気共鳴スペクトルによる①アイソタクチックペンタッド分率(I₅)が0.150~0.749、②2,1-挿入反応に起因する異種結合が0.11~20mol%、③1,3-挿入反応に起因する異種結合が0~10mol%であり、④融点(T_m)が50~160℃である、弾性ポリプロピレン。

【請求項2】弾性ポリプロピレンが、該ポリプロピレンを用いて、JIS K6301に準拠し測定して得られた破断伸びにおいて100~2,000%、破断強度において5~35MPa、永久伸びにおいて3~75%、かつ圧縮永久歪みにおいて30~90%の値を有するポリプロピレンである、請求項1記載の弾性ポリプロピレン。

【請求項3】弾性ポリプロピレンが、該ポリプロピレンを用いて、JIS K7215に準拠し測定して得られたタイプAのデュロメーター硬度においてHDA30~99の値を有するポリプロピレンである、請求項1または2記載の弾性ポリプロピレン。

【請求項4】弾性ポリプロピレンが、重量平均分子量(M_w)において、30,000~1,000,000の値を有するポリプロピレンである、請求項1~3のいずれか1項記載の弾性ポリプロピレン。

【請求項5】弾性ポリプロピレンが、該ポリプロピレンを用いて得られた厚み1mmのプレスシートにつき、ASTM 1003に準拠し測定して得られたヘイズにおいて、1~55%の値を有するポリプロピレンである、請求項1~4のいずれか1項記載の弾性ポリプロピレン。

【請求項6】弾性ポリプロピレンが、分子量分布(重量平均分子量(M_w)の数平均分子量(M_n)に対する比(M_w/M_n))において、1.5~4.0の値を有するポリプロピレンである、請求項1~5のいずれか1項記載の弾性ポリプロピレン。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、透明性に優れた弾性ポリプロピレンに関する。さらに詳しくは、透明性と共に、柔軟性、弾性回復性に優れた弾性ポリプロピレンに関する。

【0002】

【従来の技術】一般に、結晶性ポリプロピレンは、その

2

大部分がアイソタクチックもしくはシンジオタクチック構造からなるものと考えられており、非晶性ポリプロピレンは、一般にその大部分がアタクチック構造からなると考えられている。

【0003】一方、米国特許3,175,999号には、アイソタクチックポリプロピレンとアタクチックポリプロピレンを主要成分として含む重合体混合物から分離し得られたポリプロピレンが記載されており、該ポリプロピレンが、アイソタクチックブロックとアタクチックブロックとを交互に配列する立体ブロック構造に起因した弾性的特性を有する弾性ポリプロピレンであることが記載されている。

【0004】このような、アイソタクチックブロックとアタクチックブロックとが交互に配列した立体ブロック構造を有する、いわゆる立体ブロック非晶性-結晶性ポリプロピレンを、重合反応段階で製造する方法として、ドイツ特許300,293号には、担持されたチタニウムハライドもしくはバナジウムハライドを含む触媒を用いる方法が記載されており、また、米国特許4,335,225号には、金属酸化物に担持されたテトラアルキルジルコニウムまたはテトラアルキルチタニウムを含む触媒を用いる方法が記載されている。

【0005】これらの、いわゆる不均質(heterogeneous)触媒は、不均一な複数の触媒活性点を有しているため、これを用いて得られた生成物は、溶媒を用いた抽出分別で分別可能な、複数の不均一なポリマーの混合物となる。該混合物から分別された種々の画分はそれぞれ典型的には異なった分子量と分子量分布を有しており、それらの物理特性も互いに異なったものとなる。

【0006】一方、メタロセン触媒を用いると、アタクチック構造、アイソタクチック構造もしくはシンジオタクチック構造のポリマーを、選択的に製造できることが知られている。特に、ユーウェン(Ewen)らによって、「J. Am. Chem. Soc., 106, 6355-6364 (1984)」に開示されているように、ラセミ構造の架橋メタロセン触媒を用いると、アイソタクチックポリプロピレンを製造することができ、一方、メソ構造の架橋メタロセン触媒を用いると、アタクチックポリプロピレンを製造することができる。

【0007】そして、弾性特性を有するポリプロピレンを製造可能なメタロセン触媒としては、チェン(Chien)、リーナス(Linas)らにより、「J. Am. Chem. Soc., 113, 8569-8570 (1991)」に報告されたもの、チェン(Cheng)、バブ(Babu)らによって、「マクロモレキュールズ(Macromolecules), 25, 6980-6987 (1992)」に報告されたもの、また、リーナス(Linas)、ドン(Dong)らによって、「マクロモレキュールズ(Macromolecules), 25, 1242-1253 (1992)」に報告されたものなどがある。

(3)

3

【0008】しかしながら、これら文献によって報告された触媒は、重合活性が、 3.5×10^5 (g-ポリマー/mol・Metal) 程度と低く、得られたポリマーの分子量も200,000を超えないものであった。また、該ポリプロピレンの組成は、ジエチルエーテル中で完全に溶解してしまうほど均質なものであったため、前述の立体ブロック構造に起因する弾性的特性を奏するものではなかった。更に、報告されているところによると、該ポリプロピレンの融点は70℃未満、伸びは最大で1300%、引張張力は12.1MPaであった。

【0009】一方、ウェイマス (Waymouth) らは、アイソタクチック構造とアタクチック構造とが交互に存在する立体ブロック構造を含んでおり、このために広範な弾性特性を有することのできる弾性ポリプロピレンを製造できる新規なメタロセン触媒を、特表平9-510745で提案している。ここで提案されている触媒は、主として置換インデニル基を配位子として含む非架橋メタロセン触媒である。該触媒は、オレフィンの挿入速度よりも遅く、単一のポリマー分子鎖を作る平均所要時間よりも早い速度で、ポリマー分子構造の制御に寄与することができる。その結果、重合反応過程で、ポリプロピレン分子鎖中に、立体ブロック構造が形成されうるのである。

【0010】このような弾性ポリプロピレンは、一般にエラストメリックポリプロピレンと呼ばれる。これら従来の弾性ポリプロピレンは、弾性回復性において、軟質ポリ塩化ビニルと同程度の性能を有することが知られている。また、JIS K7215に準拠し測定して得られるタイプAのデュロメーター硬度においても、典型的にはHDA70~95程度の性能を有しており、これも、軟質ポリ塩化ビニルを一部代替可能な性能レベルにあることが知られている。

【0011】しかしながら、これら従来の弾性ポリプロピレンは、透明性においては、軟質ポリ塩化ビニルに劣るものであり、特に、タイプAのデュロメーター硬度がHDA85~95程度の比較的高いデュロメーター硬度が求められる用途において、この傾向は顕著である。環境への悪影響が懸念されるポリ塩化ビニルの代替品として、ポリプロピレンが使用されるためには、このように比較的高いデュロメーター硬度が要求される用途においてさえ高い透明性を有する弾性ポリプロピレンの開発が要請されていた。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、透明性に優れた弾性ポリプロピレンを提供することを目的とする。特に、比較的高いデュロメーター硬度においてさえ、高い透明性を有する弾性ポリプロピレンを提供することを目的とするものであり、また、高い透明性と高い弾性特性とを有する弾性ポリプロピレンを提供することを目的とするものである。

4

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明は下記によって示される。

(1) メタロセン化合物 (A)、活性化化合物 (B) および所望によって使用する有機アルミニウム化合物 (C) を含むメタロセン触媒 (I)、該メタロセン触媒 (I) を微粒子担体 (D) に担持させて得られた担持型メタロセン触媒 (II)、または、該担持型メタロセン触媒 (II) に有機アルミニウム化合物 (E) を添加して得られた担持型メタロセン触媒 (III) のいずれかを用いて得られるポリプロピレンであって、核磁気共鳴スペクトルによる①アイソタクチックペンタッド分率 (I_5) が0.150~0.749、②2,1-挿入反応に起因する異種結合が0.11~20mol%、③1,3-挿入反応に起因する異種結合が0~10mol%であり、④融点 (T_m) が50~160℃である、弾性ポリプロピレン。

【0014】(2) 弾性ポリプロピレンが、該ポリプロピレンを用い、JIS K6301に準拠し測定して得られた破断伸びにおいて100~2,000%、破断強度において5~35MPa、永久伸びにおいて3~75%、かつ、圧縮永久歪みにおいて30~90%の値を有するポリプロピレンである、(1) 項記載の弾性ポリプロピレン。

【0015】(3) 弾性ポリプロピレンが、該ポリプロピレンを用い、JIS K7215に準拠し測定して得られたタイプAのデュロメーター硬度においてHDA30~99の値を有するポリプロピレンである、(1) 項または(2) 項記載の弾性ポリプロピレン。

【0016】(4) 弾性ポリプロピレンが、重量平均分子量 (M_w) において30,000~1,000,000の値を有するポリプロピレンである、(1)~(3) 項のいずれか1項記載の弾性ポリプロピレン。

【0017】(5) 弾性ポリプロピレンが、該ポリプロピレンを用いて得られた厚み1mmのプレスシートにつき、ASTM 1003に準拠し測定して得られたヘイズにおいて、1~55%の値を有するポリプロピレンである、(1)~(4) 項のいずれか1項記載の弾性ポリプロピレン。

【0018】(6) 弾性ポリプロピレンが、分子量分布 (重量平均分子量 (M_w) の数平均分子量 (M_n) に対する比 (M_w/M_n)) において1.5~4.0の値を有するポリプロピレンである、(1)~(5) 項のいずれか1項記載の弾性ポリプロピレン。

【0019】

【発明の実施の形態】本発明の弾性ポリプロピレンを規定する特性化要件のうち、①アイソタクチックペンタッド分率 (I_5) が0.150~0.749、②2,1-挿入反応に起因する異種結合が0.11~20mol%、③1,3-挿入反応に起因する異種結合が0~10

(4)

5

mol%、であるという特性化要件は、次のような方法に従った¹³C核磁気共鳴スペクトルの測定結果に基づいて算出される。

【0020】すなわち、*o*-ジクロロベンゼンと臭化ベンゼンの混合溶液(*o*-ジクロロベンゼン/臭化ベンゼン=8/2重量比)に、試験体である重合体を、その溶液中での濃度が20重量%となるように溶解し、この溶液について、67.20MHz、130℃の条件で、¹³C核磁気共鳴スペクトルを測定した。測定装置としては、例えば日本電子(株)社製「JEOL-GX270」(商品名)を用いることができる。

【0021】「アイソタクチックペンタッド分率(I₅)」とは、エイ・ザンベリ(A. Zambelli)等の「マクロモレキュールズ(Macromolecules 6, 925~926(1973))」で提案された¹³C核磁気共鳴スペクトルにより測定されるオレフィン重合体分子鎖中のペンタッド単位での、アイソタクチック分率を意味する。¹³C核磁気共鳴スペクトルの測定におけるピークの帰属はエイ・ザンベリ(A. Zambelli)等の「マクロモレキュールズ(Macromolecules 8, 687~689 (1975))」で提案された帰属決定法に従った。

【0022】特性化要件①のアイソタクチックペンタッド分率(I₅)は、上記したように、オレフィン重合体分子中の全プロピレン単位において存在する5個連続してメソ結合をしているプロピレン単位の割合である。従ってアイソタクチックペンタッド分率(I₅)が低いほどアイソタクチック性が低い、すなわち低立体規則性であることを示す。本発明の弾性ポリプロピレンは、アイソタクチックペンタッド分率(I₅)が、0.150~0.749であり、好ましくは0.200~0.749、さらに好ましくは0.250~0.749である。

【0023】特性化要件②の「2, 1-挿入反応に起因する異種結合」、③の「1, 3-挿入反応に起因する異種結合」とは、筒井(T. Tsutsui)等によって提案された「ポリマー(Polymer, 30, 1350~1356(1989))」に記載された方法に基づき¹³C核磁気共鳴スペクトルにより測定されるオレフィン重合体分子鎖中の2, 1-挿入反応および1, 3-挿入反応に起因する異種結合の存在割合である。

【0024】特性化要件②の2, 1-挿入反応に起因する異種結合は、0.11~20mol%、好ましくは0.11~18mol%、さらに好ましくは0.11~15mol%である。

【0025】特性化要件③の1, 3-挿入反応に起因する異種結合は、0~10mol%、好ましくは0~8mol%、さらに好ましくは0~5mol%である。

【0026】本発明の弾性ポリプロピレンは、特に、特性化要件②及び③の異種結合量が上記記載の範囲に構成されることによって、優れた柔軟性、弾性回復性、透明性を有するものである。尚、2, 1-挿入反応に起因す

6

る異種結合、及び1, 3-挿入反応に起因する異種結合はともに、弾性ポリプロピレンを構成する全プロピレン単位の総mol数に対する割合である。

【0027】本発明の弾性ポリプロピレンを規定する特性化要件のうち、④融点(T_m)が50~160℃、であるという特性化要件は、次のような方法に従った示差走査熱量計(DSC)による測定結果に基づき算出する。

【0028】ここで融点(T_m)は、パーキン・エルマー社製「DSC7型示差走査熱量分析計」を用いて測定される。まず、試験体である重合体を、室温から30℃/分の速度で230℃まで昇温し、同温度にて10分間保持した後、-20℃/分の速度で-20℃まで降温、同温度にて10分間保持する。その後、あらためて20℃/分の速度で昇温していく際に、融解のピークを示す温度を融点とした。

【0029】本発明の弾性ポリプロピレンは、その融点(T_m)において、50~160℃、好ましくは55~160℃、さらに好ましくは60~160℃の値を有する。本発明の弾性ポリプロピレンは、これらの値の範囲において、前記融解のピークを2つ以上、すなわち、2以上の融点を有していても良い。

【0030】本発明の弾性ポリプロピレンは、弾性回復性に優れ、JIS K6301に準拠して測定した破断伸びは、好ましくは100~2,000%、より好ましくは500~2,000%、さらに好ましくは500~1,800%であり、特に好ましくは850~1800%である。また、破断強度は、好ましくは5~35MPa、より好ましくは5~30MPaである。そして、永久伸びは、好ましくは3~75%、より好ましくは3~70%であり、圧縮永久歪みは、好ましくは30~90%、より好ましくは30~85%の範囲を有する。

【0031】本発明の弾性ポリプロピレンは、柔軟性に優れ、JIS K7215に準拠して測定したタイプAのデュロメータ硬度が、好ましくはHDA30~99、より好ましくはHDA35~99、さらに好ましくはHDA40~99を有する。本発明の弾性ポリプロピレンは、特に、従来の弾性ポリプロピレンを用いた場合には得られる成形品の透明性が不十分であるとされてきた、タイプAのデュロメータ硬度が比較的高い用途、すなわち、該硬度がHDA80~95の範囲、特に、HDA85~95の範囲であるような用途においてさえ、高い透明性を有するという優れた効果を奏する。

【0032】本発明の弾性ポリプロピレンは、重量平均分子量(M_w)が、好ましくは30,000~1,000,000、より好ましくは40,000~1,000,000、さらに好ましくは50,000~1,000,000である。ここで、重量平均分子量(M_w)は、次のような方法に従ったゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)の測定結果に基づき算出され

(5)

7

る。

【0033】 α -ジクロロベンゼンに、試験体である重合体を、その溶液中での濃度が0.05重量%となるように溶解し、この溶液について、カラムに混合ポリスチレンゲルカラム、例えば、東ソー(株)社製「PSK Gel GMH6-HT」(商品名)を使用し、135℃にてゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)法で測定することによって求める。測定装置としては、例えばウォーターズ社製「GPC-150C」(商品名)が用いられる。

【0034】本発明の弾性ポリプロピレンは、該ポリプロピレンを用いて得られた厚み1mmのプレスシートにつき、ASTM 1003に準拠し測定して得られたヘイズが、好ましくは1~55%、より好ましくは1~50%、特に好ましくは1~20%の値を有する。

【0035】本発明の弾性ポリプロピレンは、分子量分布(重量平均分子量(Mw)の数平均分子量(Mn)に対する比(Mw/Mn))が、好ましくは1.5~4.0、より好ましくは1.8~4.0の値を有する。ここで、数平均分子量(Mn)は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)法の測定結果に基づき算出することができる。

【0036】本発明で言う「ポリプロピレン」は、プロピレン単独重合体、もしくは、プロピレンとプロピレン以外の少なくとも1つのオレフィンとのプロピレン/オレフィン共重合体である。該プロピレン/オレフィン共重合体は、共重合体の重量基準で、プロピレン単位を50重量%以上含む共重合体であるのが好ましい。前記「プロピレン以外のオレフィン」としては、プロピレン以外の炭素数2~10のオレフィンを例示することができ、具体的には、エチレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテン等のプロピレンを除く炭素数2~10のオレフィン、及びこれらの2種以上の混合物を例示できる。本発明のポリプロピレンとして、好ましいのは、プロピレン単独重合体またはプロピレン/エチレンランダム共重合体である。

【0037】また、本明細書で「(共)重合」とは、単独重合もしくは共重合の意味を表す。

【0038】該弾性ポリプロピレンを製造する触媒としては、下記の触媒が用いられる。

【0039】すなわち、メタロセン化合物(A)、活性化化合物(B)および所望により用いられる有機アルミニウム化合物(C)を含むメタロセン触媒(I)、該メタロセン触媒(I)を微粒子担体(D)に担持させた担持型メタロセン触媒(II)、または、該担持型メタロセン触媒(II)に有機アルミニウム化合物(E)を添加して得られた担持型メタロセン触媒(III)である。

【0040】該メタロセン化合物(A)の具体例としては、下記一般式(1)で表されるメタロセン化合物が好適に使用できる。

8

【0041】 L_2MX_2

(1)

一般式(1)において、Mは、チタン、ジルコニウムもしくはハフニウムである。各Xは、それぞれ同一でも異なってもよく、ハロゲン、アルコキシ基、および炭素数1~7の炭化水素基から選択される。ハロゲンとしては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素を例示できる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、*t*-ブトキシ基、ヘキシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基などを例示できる。炭素数1~7の炭化水素基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*t*-ブチル基、*s*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、などの直鎖または分岐を有する鎖状アルキル基、前記鎖状アルキル基で置換されていてもよいシクロプロピル基、シクロブチル基、シクロヘキシル基などの環状アルキル基などを例示できる。

【0042】各Lは、それぞれ同一でも異なってもよく、以下の一般式(2)で表される。

Ra-Ind (2)

一般式(2)中、Raは、酸素原子、硫黄原子および窒素原子よりなる群から選択されたヘテロ原子を含有する単環式または多環式のヘテロ芳香族基を表す。酸素原子を含有する単環式または多環式の芳香族基としては、フリル基やベンゾフリル基が例示でき、フリル基としては、2-フリル基、3-フリル基などを挙げるができる。また、硫黄原子を含有する単環式または多環式の芳香族基としては、チエニル基やベンゾチエニル基が例示でき、チエニル基としては、2-チエニル基、3-チエニル基などを挙げるができる。窒素原子を含有する単環式もしくは多環式の芳香族基としては、ピロリル基、ビリジル基、インドリル基およびキノリル基が例示でき、ピロリル基としては、1-ピロリル基、2-ピロリル基および3-ピロリル基を、ビリジル基としては、2-ビリジル基、3-ビリジル基および4-ビリジル基を、インドリル基としては、1-インドリル基、3-インドリル基を、そしてキノリル基としては、1-キノリル基、3-キノリル基を挙げるができる。

【0043】ヘテロ芳香族基Raは、その芳香族基を形成する原子上に、炭素数1~20のアルキル基、アリール基、アラールキル基、アルコキシ基、置換シリル基が置換されていてもよく、隣接する置換基同士は結合して環状構造を形成していてもよい。これらの具体的な置換基としては、メチル基、エチル基、*t*-ブチル基、フェニル基、ビニル基、メトキシ基、トリメチルシリル基、ビニルジメチルシリル基、フェニルジメチルシリル基、メトキシジメチルシリル基などを挙げるができる。

【0044】ヘテロ芳香族基の中では、2-フリル基、3-フリル基、2-チエニル基、3-チエニル基、2-ピロリル基、3-ピロリル基、2-ビリジル基、3-ビ

(6)

9

リジル基、4-ピリジル基、ベンゾフリル基、ベンゾチエニル基、3-インドリル基、1-キノリル基、3-キノリル基が好適であり、更に好ましくはフリル基であり、特に好ましくは2-フリル基である。2-フリル基として、具体的には、2-フリル、2-ベンゾフリル、2-(5-メチル)フリル、2-(5-tert-ブチル)フリル、2-(5-トリメチルシリル)フリル、2-(5-ビニルジメチルシリル)フリル、2-(4, 5-ベンゾフリル)、2-(4, 5-ジメチル)フリルを挙げることができる。

【0045】また、式(2)中、「Ind」は、インデニル基、シクロペンタフェナンスリル基を表す。該インデニル基、シクロペンタフェナンスリル基は、前記ヘテロ芳香族基以外の置換基で置換されていても良い。該置換基としては、炭素数1~20のアルキル基、アリール基、アラールキル基、アルコキシ基、置換シリル基、ベンゾ基、置換ベンゾ基などを例示でき、好ましいのはアリール基またはベンゾ基である。特に、該置換基が、インデニル基の少なくとも4-位に結合しているのが好ましく、具体的には、フェニル基、ナフチル基の少なくとも1つがインデニル基の4-位に結合している態様、または、2つのベンゾ基がそれぞれインデニル基の4-位と5-位に結合している態様が好ましい。特に好ましいのは、フェニル基がインデニル基の4-位に結合している態様である。

【0046】好ましい置換されたインデニル基としては、具体的には、1-メチルインデニル基、4-メチルインデニル基、2-フェニルインデニル基、4-フェニルインデニル基、4-ナフチルインデニル基、4, 5-ベンゾインデニル基を例示することができ、また、好ましい置換されたシクロペンタフェナンスリル基としては、4-メチルシクロペンタフェナンスリル基、5-メチルシクロペンタフェナンスリル基を例示することができる。

【0047】上記の一般式(1)で示されるメタロセン化合物(A)の非限定的な具体例としては、ビス(2-(2-フリル)シクロペンタフェナンスリル)ジルコニウムジクロライド、ビス(2-(2-フリル)シクロペンタフェナンスリル)ハフニウムジクロライド、ビス(2-(2-フリル)インデニル)ジルコニウムジクロライド、ビス(2-(2-フリル)インデニル)ジルコニウムジプロマイド、ビス(2-(2-フリル)インデニル)ジルコニウムメチルクロライド、ビス(2-(2-フリル)インデニル)ジルコニウムジメチル、ビス(2-(2-フリル)インデニル)ジルコニウムジフェニル、ビス(2-(2-チエニル)インデニル)ジルコニウムジクロライド、ビス(2-(N-ピロリル)インデニル)ジルコニウムジクロライド、ビス(2-(2-ピリジル)インデニル)ジルコニウムジクロライド、ビス(2-(2-ベンゾフリル)インデニル)ジルコニウムジクロライド、ビス(2-(2-インドリル)インデニル)ジル

10

コニウムジクロライド、

【0048】ビス(2-(2-キノリル)インデニル)ジルコニウムジクロライド、ビス(2-(2-フリル)-1-メチルインデニル)ジルコニウムジクロライド、ビス(2-(2-フリル)-4-メチルインデニル)ジルコニウムジクロライド、ビス(2-(2-フリル)-4-フェニルインデニル)ジルコニウムジクロライド、ビス(2-(2-フリル)-4-ナフチルインデニル)ジルコニウムジクロライド、ビス(2-(2-フリル)-4,5-ベンゾインデニル)ジルコニウムジクロライド、ビス(2-(2-(5-トリメチルシリル)フリル)インデニル)ジルコニウムジクロライド、ビス(2-(2-(5-ビニルジメチルシリル)フリル)インデニル)ジルコニウムジクロライド、ビス(2-(2-(5-フェニル)フリル)インデニル)ジルコニウムジクロライド、ビス(2-(2-(5-メチル)フリル)インデニル)ジルコニウムジクロライド、ビス(2-(2-(4,5-ジメチル)フリル)インデニル)ジルコニウムジクロライド、

【0049】ビス(2-(2-フリル)インデニル)ハフニウムジクロライド、ビス(2-(2-フリル)インデニル)ハフニウムジプロマイド、ビス(2-(2-フリル)インデニル)ハフニウムメチルクロライド、ビス(2-(2-フリル)インデニル)ハフニウムジメチル、ビス(2-(2-フリル)インデニル)ハフニウムジフェニル、ビス(2-(2-チエニル)インデニル)ハフニウムジクロライド、ビス(2-(2-ピロリル)インデニル)ハフニウムジクロライド、ビス(2-(2-ピリジル)インデニル)ハフニウムジクロライド、ビス(2-(2-ベンゾフリル)インデニル)ハフニウムジクロライド、ビス(2-(2-インドリル)インデニル)ハフニウムジクロライド、ビス(2-(2-キノリル)インデニル)ハフニウムジクロライド、

【0050】ビス(2-(2-フリル)インデニル)チタニウムジクロライド、ビス(2-(2-フリル)インデニル)チタニウムジプロマイド、ビス(2-(2-フリル)インデニル)チタニウムメチルクロライド、ビス(2-(2-フリル)インデニル)チタニウムジメチル、ビス(2-(2-フリル)インデニル)チタニウムジフェニル、ビス(2-(2-チエニル)インデニル)チタニウムジクロライド、ビス(2-(2-ピロリル)インデニル)チタニウムジクロライド、ビス(2-(2-ピリジル)インデニル)チタニウムジクロライド、ビス(2-(2-ベンゾフリル)インデニル)チタニウムジクロライド、ビス(2-(2-インドリル)インデニル)チタニウムジクロライド、ビス(2-(2-キノリル)インデニル)チタニウムジクロライドなどを挙げることができる。

【0051】これらのうち、ビス(2-(2-フリル)インデニル)ジルコニウムジクロライド、ビス(2-(2-(5-メチル)フリル)インデニル)ジルコニウムジクロライド、ビス(2-(2-フリル)-4-フェニルインデニル)ジルコニウムジクロライド、ビス(2-(2-ベンゾフリル)インデニル)ジルコニウムジクロライドが好ましい。

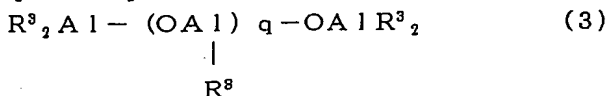
(7)

11

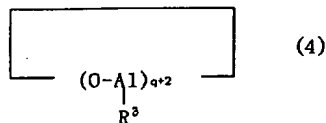
【0052】活性化化合物(B)としては、有機アルミニウムオキシ化合物および前記のメタロセン化合物

(A)と反応してイオン対を形成する化合物が用いられる。該有機アルミニウムオキシ化合物としては、下記の一般式(3)もしくは(4)で表されるアルミノキサンが好適に用いられる。

【0053】



【0054】



【0055】式中、R³は炭素数が1~6、好ましくは1~4の炭化水素基であり、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、イソブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等のアルキル基、アリル基、2-メチルアリル基、プロベニル基、イソプロベニル基、2-メチル-1-プロベニル基、ブテニル基等のアルケニル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基、およびアリール基等が挙げられる。これらのうち、特に好ましいのはアルキル基であり、各R³は同一でも異なってもよい。qは4~30の整数であり、好ましくは6~30、特に好ましくは8~30である。

【0056】上記のアルミノキサンは公知の様々な条件下に調製することが可能である。具体的には、以下の方法を例示できる。

①トルエン、エーテル等の有機溶剤中で、トリアルキルアルミニウムと水とを直接反応させる方法。

【0057】②トリアルキルアルミニウムと、硫酸銅水合物、硫酸アルミニウム水合物等の結晶水を有する塩類とを反応させる方法。

【0058】③トリアルキルアルミニウムと、シリカゲル等に含浸させた水分とを反応させる方法。

【0059】④トルエン、エーテル等の有機溶剤中で、トリメチルアルミニウムとトリイソブチルアルミニウムとの混合物を、水と直接反応させる方法。

【0060】⑤トリメチルアルミニウムとトリイソブチルアルミニウムとの混合物を、硫酸銅水合物、硫酸アルミニウム水合物等の結晶水を有する塩類と反応させる方法。

【0061】⑥シリカゲル等含浸させた水分と、トリイソブチルアルミニウムとを反応させた後、トリメチルアルミニウムを更に反応させる方法。

【0062】前記のメタロセン化合物(A)と反応してイオン対を形成する化合物としては、特表平1-501950号公報、特表平1-502036号公報、特開平

12

3-179005号公報、特開平3-179006号公報、特開平3-207704号公報、W092/00333号公報、などに記載されたルイス酸、イオン性化合物およびボラン化合物、カルボラン化合物を挙げることができる。

【0063】該ルイス酸としては、ホウ素原子を含有するルイス酸が用いられ、非限定的な具体例としては、トリフルオロボロン、トリフェニルボロン、トリス(4-フルオロフェニル)ボロン、トリス(3,5-フルオロフェニル)ボロン、トリス(4-フルオロメチルフェニル)ボロン、トリス(p-トリル)ボロン、トリス(o-トリル)ボロン、トリス(3,5-ジメチルフェニル)ボロン、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボロン等が挙げられる。これらのうちではトリス(ペンタフルオロフェニル)ボロンが特に好ましい。

【0064】該イオン性化合物は、カチオン性化合物とアニオン性化合物とからなる塩である。アニオンはメタロセン化合物と反応することにより該メタロセン化合物をカチオン化し、イオン対を形成することにより遷移金属カチオン種を安定化させる働きがある。そのようなアニオンとしては、有機ホウ素化合物アニオン、有機ヒ素化合物アニオン、有機アルミニウム化合物アニオンなどがあり、比較的嵩高で、遷移金属カチオンを安定化させるものが好ましい。カチオンとしては、金属カチオン、有機金属カチオン、カルボニウムカチオン、トリチルカチオン、オキソニウムカチオン、スルホニウムカチオン、ホスホニウムカチオン、アンモニウムカチオンなどが挙げられる。さらに詳しくは、トリフェニルカルベニウムカチオン、トリブチルアンモニウムカチオン、N,N-ジメチルアンモニウムカチオン、フェロセニウムカチオンなどである。

【0065】これらのうち、アニオンとしてホウ素化合物を含有するイオン性化合物が好ましく、具体的には、トリアルキル置換アンモニウム塩として、例えばトリエチルアンモニウムテトラ(フェニル)ホウ素、トリプロピルアンモニウムテトラ(フェニル)ホウ素、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラ(フェニル)ホウ素、トリメチルアンモニウム(p-トリル)ホウ素、トリメチルアンモニウム(o-トリル)ホウ素、トリブチルアンモニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)ホウ素、トリプロピルアンモニウムテトラ(o,p-ジメチルフェニル)ホウ素、トリブチルアンモニウムテトラ(m,m-ジメチルフェニル)ホウ素、トリブチルアンモニウムテトラ(p-トリフルオロメチルフェニル)ホウ素、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラ(o-トリル)ホウ素、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラ(4-フルオロフェニル)ホウ素などが挙げられる。

【0066】N,N-ジアルキルアニリニウム塩としては、例えば、N,N-ジメチルアニリニウムテトラ(フェニル)ホウ素、N,N-ジエチルアニリニウムテトラ

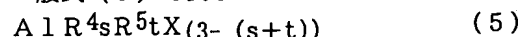
(8)

13

(フェニル)ホウ素、N, N-2, 4, 6-ペンタメチルアニリニウムテトラ(フェニル)ホウ素などが挙げられ、ジアルキルアンモニウム塩としては、例えば、ジ(n-プロピル)アンモニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)ホウ素、ジシクロヘキシルアンモニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)ホウ素などが挙げられ、トリアリールホスフォニウム塩、例えば、トリメチルホスフォニウムテトラ(フェニル)ホウ素、トリ(メチルフェニル)ホスフォニウムテトラ(フェニル)ホウ素、トリ(ジメチルフェニル)ホスフォニウムテトラ(フェニル)ホウ素などが挙げられる。

【0067】本発明では、ホウ素原子を含有するイオン性化合物として、トリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、N, N-ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、フェロセニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)ボレートも挙げることができる。

【0068】本発明において使用する弾性ポリプロピレンの製造に用いられるメタロセン触媒(I)で、所望により用いられる有機アルミニウム化合物(C)は、下記一般式(5)で表される化合物である。



(該一般式(5)中、 R^4 および R^5 は、それぞれ独立して炭素数1~10のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基等の炭化水素基、アルコキシ基、フッ素原子、メチル基、トリフルオロフェニル基などの置換基を有していてもよいフェニル基を示し、Xはハロゲン原子を示し、sおよびtは、 $0 < s+t \leq 3$ を満たす任意の整数である。)

【0069】上記の一般式(5)で表される有機アルミニウム化合物としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ-n-ブチルアルミニウム、トリ-n-ヘキシルアルミニウム、トリ-n-オクチルアルミニウム等のトリアルキルアルミニウム；ジメチルアルミニウムヒドリド、ジエチルアルミニウムヒドリド、ジイソプロピルアルミニウムヒドリド、ジイソブチルアルミニウムヒドリド等のジアルキルアルミニウムヒドリド；ジメチルアルミニウムクロリド、ジメチルアルミニウムブロミド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジイソプロピルアルミニウムクロリド等のジアルキルアルミニウムハライド；メチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキブロミド、イソプロピルアルミニウムセスキクロリド等のアルキルアルミニウムセスキハライド等が例示できる。また、これらの化合物は2種以上の混合物として使用してもよい。

【0070】好ましい有機アルミニウム化合物は、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ-n-ブチルアルミニウム、トリ-n-ヘキシルアル

14

ミニウム、トリ-n-オクチルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウムであり、最も好ましいのは、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムである。

【0071】本発明の弾性ポリプロピレンの製造に用いられるメタロセン触媒の1つの態様である担持型メタロセン触媒(II)に用いられる微粒子担体(D)としては、有機微粒子担体、無機微粒子担体のいずれを用いても良いが、好ましくは、無機微粒子担体である。該無機微粒子担体は、粒子径が $5 \sim 300 \mu\text{m}$ 、好ましくは $10 \sim 200 \mu\text{m}$ の、顆粒状ないしは球状の無機固体微粒子であり、比表面積が $50 \sim 1,000 \text{m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $100 \sim 700 \text{m}^2/\text{g}$ の範囲にあり、細孔容積が $0.3 \sim 2.5 \text{m}^3/\text{g}$ の範囲にある多孔質の微粒子であることが好ましい。

【0072】該無機微粒子担体としては、金属酸化物、たとえば SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 TiO_2 、 ZnO またはこれらの混合物が好ましく、主成分として SiO_2 、または Al_2O_3 を含有する担体が特に好ましい。より具体的な無機化合物としては、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2\text{-MgO}$ 、 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 、 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 等が挙げられ、特に SiO_2 が好ましい。

【0073】また、本発明の弾性ポリプロピレンの製造には、前記担持型メタロセン触媒(II)に有機アルミニウム化合物(E)を添加して得られた担持型メタロセン触媒(III)を用いることもできる。有機アルミニウム化合物(E)は、プロピレンの重合に先立って前記担持型メタロセン触媒(II)とともに添加してもよく、また、該触媒(II)とは別途、プロピレンの重合時に供給することもできる。有機アルミニウム化合物(E)としては、上記一般式(5)で示される有機アルミニウム化合物を用いることができる。

【0074】本発明の弾性ポリプロピレンの製造方法としては、公知のオレフィン重合プロセスが使用可能であり、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、イソオクタン等の脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の脂環族炭化水素、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素、ガソリン留分や水素化ジゼル油留分等の不活性溶媒中でオレフィン類を(共)重合させるスラリー重合法、オレフィン類自身を溶媒として用いるバルク重合法、オレフィン類の(共)重合を気相中で実施する気相重合法やこれらのプロセスの2以上を組み合わせた重合プロセスを使用することができる。

【0075】上記の重合法における(共)重合条件は、通常、公知のチーグラ-ナツク触媒系によるオレフィン類の(共)重合反応と同様な(共)重合条件が採用される。たとえば、通常、分子量調節剤である水素の存在下に、(共)重合温度 $-50 \sim 150^\circ\text{C}$ 、好ましくは-

(9)

15

10～100℃で、特に好ましくは20～80℃で、
(共) 重合圧力を大気圧～7MPa、好ましくは0.2～5MPaに維持するように、プロピレン、もしくは、プロピレンとプロピレン以外のオレフィンとの混合物を供給し、1分間～20時間程度実施される。

【0076】本発明の弾性ポリプロピレンは、メタロセン化合物(A)を含む触媒(I)、(II)または(III)を使用することによって、プロピレンの重合過程の反応系中において、生成するポリマーの構造が制御され、これによってアタクチックブロックとアイソタクチックブロックの立体配列が選択された割合で製造される結果、優れた熱可塑性弾性特性を有し、透明性に優れ、かつ、分子量分布が狭く、高分子量であるポリプロピレンとして、高活性で製造することができる。

【0077】(共) 重合反応終了後、必要に応じて公知の触媒失活処理工程、触媒残渣除去工程、乾燥工程等の後処理工程を経た後、目的とする弾性ポリプロピレンが得られる。得られた弾性ポリプロピレンは、必要に応じて酸化防止剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、造核剤、滑剤、難燃剤、アンチブロッキング剤、着色剤、無機質または有機質の充填剤等の各種添加剤、更には種々の合成樹脂を配合した後、通常は加熱熔融混練され、更に粒状に切断されたペレット状態にて、各種成形品の製造に供される。

【0078】本発明の弾性ポリプロピレンは、柔軟性、弾性回復性に優れ、さらに透明性に優れた材料であり、フィルム、シート、ブロー成形体、射出成形品等の各種成形体の成形材料として、好適に用いることができる。

【0079】

【実施例】以下に、本発明を実施例および比較例を用いてさらに詳細に説明する。実施例および比較例において使用する用語の定義および物性の測定方法は以下の通りである。

【0080】(1) アイソタクチックペンタッド分率(I₅): 測定装置として、日本電子(株)社製「JEOLE-GX270」(商品名)を用いて、前述の方法で測定した。

【0081】(2) 2, 1-挿入反応に起因する異種結合、および1, 3-挿入反応に起因する異種結合: 測定装置として、日本電子(株)社製「JEOLE-GX270」(商品名)を用いて、前述の方法で測定した。検出下限限界値は、0.02mol%である。(単位: mol%)

【0082】(3) 融点(T_m): 測定装置として、パーキン・エルマー社製「DSC7型示差走査熱量分析計」(商品名)を用いて、前述の方法で測定した。(単位: °C)

【0083】(4) 破断伸び、および破断強度: 下記の装置および条件で引張試験を行った。〈試料作成〉製造された弾性ポリプロピレンを、200℃で溶解、プレス

16

し、厚み1mmのシートを作成した。これを30℃で冷却して得られたプレスシートを試料として用いた。

〈試料サイズ〉JIS K6301に準拠して、JISの3号ダンベル試験片を作成。

〈測定装置〉Monsanto社製「Tensometer-10 ユニバーサル試験機」(商品名)

〈測定条件〉チャック間 7cm、標線間 2cm、クロスヘッドスピード 500mm/min (単位: 破断伸び %, 破断強度 MPa)

【0084】(5) 永久伸び: 上記(4)に記載の〈試料作成〉要領と同じ要領で作成したプレスシートを使用し、JIS K6301に準拠して、JISの1号ダンベル試験片を準備し、これを100%伸張し、10分間保持したのち、試験片を取り出し、さらに10分後の長さを測定した。永久伸びの小さいものは、弾性回復性に優れる。(単位: %)

【0085】(6) 圧縮永久歪み: 上記(4)に記載の〈試料作成〉要領と同じ要領で作成したプレスシートを使用し、JIS K6301に準拠して、簡易的に打ち抜いた試験片を4枚重ね、これを75%の厚さまで圧縮し、70℃で22時間保持したのち、試験片を取り出し、さらに30分後の厚さを測定した。圧縮永久歪みの小さいものは、回復性に優れる。(単位: %)

【0086】(7) デュロメーター硬度: 上記(4)に記載の〈試料作成〉要領と同じ要領で作成したプレスシートを使用し、簡易的に打ち抜いた試験片を6枚重ね、JIS K7215に準拠し、タイプAのデュロメーター硬度を測定した。

【0087】(8) 重量平均分子量(M_w)、および分子量分布(重量平均分子量(M_w)の数平均分子量(M_n)に対する比(M_w/M_n): カラムとして、東ソー(株)社製「PSKgel GMH6-HT」(商品名)を使用し、測定装置として、ウォーターズ社製「GPC-150C」(商品名)を用いて、前述の方法で測定した。

【0088】(9) ヘイズ: 上記(4)に記載の〈試料作成〉要領と同じ要領で作成したプレスシートを使用し、簡易的に打ち抜いた試験片を用いて、ASTM 1003に準拠し、ヘイズを測定した。(単位: %)

【0089】(10) メルトフローレート(MFR): JIS K7210に準拠して、表1の条件14(21.18N荷重下、230℃条件下)で測定した。(単位: g/10分)

【0090】実施例1

〔弾性ポリプロピレン(ELPP-1)の製造〕十分に窒素置換された内容積1.5リットルのオートクレーブに、アルミノキサン(B)として、東ソーアクゾ社製「MMAO 3A」(商品名)を、Al原子の量として3.2×10⁻³mol、液化プロピレンモノマーを800ml加え、30℃に保ちながら5分間攪拌した。その

(10)

17

後、予め、メタロセン化合物(A)として、ビス(2-(2-フリル)インデニル)ジルコニウムジクロライドをZr原子当たり $9.8 \times 10^{-6} \text{mol}$ と、MMAOをAl原子の量として $1.7 \times 10^{-3} \text{mol}$ とを15分間混合したメタロセン触媒(I)を、200mlの液化プロピレンで圧入することにより30℃における重合を開始し、2時間の間、30℃の一定圧力で重合を行った。2時間後、20mlのメタノールを圧入することによって重合を停止した。

【0091】その後、プロピレンモノマーをバージし、トルエン1000mlを加え、50℃で90分間攪拌した。その後、メタノールを50ml、水酸化ナトリウムを5g、純水250mlを加え、70℃で90分間攪拌後、冷却し、分液ロートを用いて水相を抜き出した後、洗浄後の水相が中性となるまでトルエン相を純水で洗浄した。洗浄後のトルエンに大量のメタノールを加え析出したポリマーを回収、一定重量となるまで減圧乾燥機で乾燥して、58gの弾性ポリプロピレンを得た。

【0092】〔弾性ポリプロピレン(ELPP-1)の物性評価〕得られた弾性ポリプロピレン100重量部に対して、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾールを0.1重量部の割合で混合したものを、東洋精機株式会社製ラボプラストミル「MODEL 30C150」(商品名)のミキサーを用いて200℃で5分間混練後、ポリマーの分析を行ったところ、アイソタクチックペンダット分率(I₅)が0.409で、2,1-挿入反応に起因する異種結合が0.28mol%、1,3-挿入反応に起因する異種結合が検出下限限界値未満、すなわち0.02mol%未満、融点(T_m)が141℃、重量平均分子量(M_w)が246,000、分子量分布(重量平均分子量(M_w)の数平均分子量(M_n)に対する比(M_w/M_n))が2.4であり、MFRが1.6g/10分であった。

【0093】上記と同様の条件で弾性ポリプロピレンの製造を4回繰り返し、得られた重合体を用いて、各種材料物性を測定した。その結果を表1に示した。

【0094】実施例2

〔弾性ポリプロピレン(ELPP-2)の製造〕十分に窒素置換された内容積1.5リットルのオートクレーブに、アルミノキサン(B)として、東ソーアクゾ社製「MMAO 3A」(商品名)を、Al原子の量として $1.3 \times 10^{-3} \text{mol}$ 、液化プロピレンモノマーを800ml加え、40℃に保ちながら5分間攪拌した。その後、予め、メタロセン化合物(A)として、ビス(2-(2-フリル)-4-フェニルインデニル)ジルコニウムジクロライドをZr原子当たり $4.5 \times 10^{-6} \text{mol}$ と、MMAOをAl原子の量として $9.0 \times 10^{-4} \text{mol}$ とを15分間混合したメタロセン触媒(I)を、200mlの液化プロピレンで圧入することにより40℃における重合を開始し、2時間の間、40℃の一定圧力で

18

重合を行った。2時間後、20mlのメタノールを圧入することによって重合を停止した。

【0095】その後、プロピレンモノマーをバージし、トルエン1000mlを加え、50℃で90分間攪拌した。その後、メタノールを50ml、水酸化ナトリウムを5g、純水250mlを加え、70℃で90分間攪拌後、冷却し、分液ロートを用いて水相を抜き出した後、洗浄後の水相が中性となるまでトルエン相を純水で洗浄した。洗浄後のトルエンに大量のメタノールを加え析出したポリマーを回収、一定重量となるまで減圧乾燥機で乾燥して、45gの弾性ポリプロピレンを得た。

【0096】〔弾性ポリプロピレン(ELPP-2)の物性評価〕得られた弾性ポリプロピレン100重量部に対して、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾールを0.1重量部の割合で混合したものを、東洋精機株式会社製ラボプラストミル「MODEL 30C150」(商品名)のミキサーを用いて200℃で5分間混練後、ポリマーの分析を行ったところ、アイソタクチックペンダット分率(I₅)が0.679で、2,1-挿入反応に起因する異種結合が11.47mol%、1,3-挿入反応に起因する異種結合が0.61mol%、融点(T_m)が107℃、重量平均分子量(M_w)が210,000、分子量分布(重量平均分子量(M_w)の数平均分子量(M_n)に対する比(M_w/M_n))が2.4であり、MFRが4.7g/10分であった。

【0097】上記と同様の条件で弾性ポリプロピレンの製造を4回繰り返し、得られた重合体を用いて、各種材料物性を測定した。その結果を表1に示した。

【0098】比較例1

〔プロピレン重合体(PP-1)の製造〕十分に窒素置換された内容積1.5リットルのオートクレーブに、アルミノキサン(B)として、東ソーアクゾ社製「MMAO 3A」(商品名)を、Al原子の量として $3.6 \times 10^{-3} \text{mol}$ 、液化プロピレンモノマーを800ml加え、20℃に保ちながら5分間攪拌した。その後、予め、メタロセン化合物(A)として、ビス(2-フェニルインデニル)ジルコニウムジクロライドをZr原子当たり $1.5 \times 10^{-5} \text{mol}$ と、MMAOをAl原子の量として $3.6 \times 10^{-3} \text{mol}$ とを15分間混合したメタロセン触媒(I)を、200mlの液化プロピレンで圧入することにより20℃における重合を開始し、2時間の間、20℃の一定圧力で重合を行った。2時間後、20mlのメタノールを圧入することによって重合を停止した。

【0099】その後、プロピレンモノマーをバージし、トルエン1000mlを加え、50℃で90分間攪拌した。その後、メタノールを50ml、水酸化ナトリウムを5g、純水250mlを加え、70℃で90分間攪拌後、冷却し、分液ロートを用いて水相を抜き出した後、洗浄後の水相が中性となるまでトルエン相を純水で洗浄

(11)

19

した。洗浄後のトルエンに大量のメタノールを加え析出したポリマーを回収、一定重量となるまで減圧乾燥機で乾燥して、42gのプロピレン重合体を得た。

【0100】〔プロピレン重合体(P P-1)の物性評価〕得られたプロピレン重合体100重量部に対して、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾールを0.1重量部の割合で混合したものを、東洋精機株式会社製ラボプラストミル「MODEL 30C150」(商品名)のミキサーを用いて200℃で5分間混練後、ポリマーの分析を行ったところ、アイソタクチックペンダット分率(I₅)が0.447で、2,1-挿入反応に起因する異種結合および1,3-挿入反応に起因する異種結合が

20

共に検出下限値未満、すなわち0.02mol%未満、融点(T_m)が148℃、重量平均分子量(M_w)が413,000、分子量分布(重量平均分子量(M_w)の数平均分子量(M_n)に対する比(M_w/M_n)が2.2であり、MFRが0.30g/10分であった。

【0101】上記と同様の条件でプロピレン重合体の製造を2回繰り返して、得られた重合体を用いて、各種材料物性を測定した。その結果を表1に示した。

【0102】

【表1】

	実施例1	実施例2	比較例1
破断伸び(%)	880	910	830
破断強度(MPa)	24.5	27.9	24.1
永久伸び(%)	14	56	16
圧縮永久歪(%)	57	73	55
デュロメーター硬度	HDA80	HDA90	HDA87
ヘイズ(%)	9	16	24

【0103】

【発明の効果】本発明の弾性ポリプロピレンは、透明性に優れ、特に、比較的高いデュロメーター硬度が要求さ

れる用途においてさえ、高い透明性と、優れた弾性特性を有するポリプロピレンである。

フロントページの続き

(72)発明者 大木 義之
千葉県市原市五井海岸5番地の1 チッソ
石油化学株式会社高分子研究所内
(72)発明者 潮田 勉
千葉県市原市五井海岸5番地の1 チッソ
石油化学株式会社高分子研究所内

Fターム(参考) 4J028 AA01A AB00A AB01A AC01A
AC10A AC28A BA00A BA01A
BA01B BA02A BA02B BB00A
BB00B BB01A BB01B BC12B
BC15B BC16B BC19B BC25A
BC25B BC26B CA24A CA25A
CA27A CA28A CA29A EB04
FA01 FA03 FA04 GA12 GA16
GA19
4J100 AA02Q AA03P AA04Q AA16Q
AA19Q CA01 CA04 DA01
DA04 DA19 DA24 DA48 DA49
DA50 DA62

*** NOTICES ***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The metallocene catalyst containing the organoaluminium compound (C) used by the metallocene compound (A), the activation compound (B), and request (I), The supported type metallocene catalyst which particle support (D) was made to support this metallocene catalyst (I), and was acquired (II), Or it is polypropylene which uses for a catalyst either of the supported type metallocene catalysts (III) which this supported type metallocene catalyst (II) was made to add an organoaluminium compound (E), and were acquired, and is obtained. Different-species combination in which ** isotactic pentad molar fraction (I5) by the nuclear-magnetic-resonance spectrum originates in 0.150-0.749, **2, and 1-insertion reaction 0.11-20-mol%, ** Elastic polypropylene whose ** melting point (Tm) the different-species combination resulting from 1 and 3-insertion reaction is 0-10-mol%, and is 50-160 degrees C.

[Claim 2] Elastic polypropylene uses this polypropylene and is JIS. Elastic polypropylene according to claim 1 which is polypropylene which has 30 - 90% of value in 3 - 75%, and a compression set 100 to 2,000% in 5 - 35MPa and a permanent set in breaking strength in the elongation after fracture measured and obtained based on K6301.

[Claim 3] Elastic polypropylene uses this polypropylene and is JIS. Elastic polypropylene according to claim 1 or 2 which is polypropylene which has the value of HDA 30-99 in the durometer degree of hardness of Type A measured and obtained based on K7215.

[Claim 4] Elastic polypropylene of claims 1-3 given in any 1 term given elastic polypropylene is polypropylene which has the value of 30,000-1,000,000 in weight average molecular weight (Mw).

[Claim 5] Elastic polypropylene is attached to a press sheet with a thickness of 1mm obtained using this polypropylene, and it is ASTM. Elastic polypropylene of a claim 1-4 given in any 1 term which is polypropylene which has 1 - 55% of value in Hayes measured and obtained based on 1003.

[Claim 6] Elastic polypropylene of a claim 1-5 given in any 1 term given elastic polypropylene is polypropylene which has the value of 1.5-4.0 in molecular weight distribution (ratio to the number average molecular weight (Mn) of weight average molecular weight (Mw) (Mw/Mn)).

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to elastic polypropylene excellent in transparency. It is related with the elastic polypropylene which was excellent in flexibility and elastic-recovery nature with transparency in more detail.

[0002]

[Description of the Prior Art] Generally, it is thought [that the most of crystalline polypropylene is isotactic, or] that it consists of syndiotactic structure, and, as for amorphous polypropylene, the most is considered to consist of atactic structure.

[0003] On the other hand, the polypropylene by which fractionation might be carried out is indicated by U.S. JP,3,175,999,B from the polymer mixture which contains isotactic polypropylene and atactic polypropylene as a major component, and it is indicated that it is elastic polypropylene which has the elastic property to which this polypropylene originated in the solid block structure which arranges an isotactic block and an atactic block by turns.

[0004] The method using the catalyst containing the supported titanium halide or vanadium halide is indicated by German JP,300,293,B as a method of manufacturing the so-called solid block amorphous-crystallinity polypropylene in a polymerization-reaction stage of having the solid block structure which such an isotactic block and an atactic block arranged by turns. Moreover, the method using the catalyst which contains in U.S. JP,4,335,225,B the tetrapod alkyl zirconium or tetrapod alkyl titanium supported by the metallic oxide is indicated.

[0005] Since these so-called heterogeneity (heterogeneous) catalysts have two or more uneven catalytic activity points, the product obtained using this turns into mixture of two or more uneven polymer which can be classified by the extraction judgment which used the solvent. The various fractions classified from this mixture have molecular weight and molecular weight distribution typically different, respectively, and become that from which those physical properties also differed mutually.

[0006] On the other hand, if a metallocene catalyst is used, it is known that the polymer of atactic structure, isotactic structure, or syndiotactic structure can be manufactured alternatively. Especially, by you WEN and others (Ewen), if the bridge formation metallocene catalyst of racemic structure is used as indicated by "J.Am.Chem.Soc., 106, and 6355-6364 (1984)", isotactic polypropylene can be manufactured, and on the other hand, if the bridge formation metallocene catalyst of meso structure is used, atactic polypropylene can be manufactured.

[0007] And it is a metallocene catalyst which can manufacture the polypropylene which has elasticity. What was reported to "J.Am.Chem.Soc., 113, 8569-8570" (1991) by a chain (Chien), RINASU and others (Linias), "A chain (Cheng), BABU and others (Babu), macroscopic leakage-at-bulb KYURUZU (Macromolecules), By 25, the things reported to 6980-6987 (1992)" and RINASU (Linias), and bosses (Dong) There are some which were reported to "macroscopic leakage-at-bulb KYURUZU (Macromolecules), 25, and 1242-1253" (1992).

[0008] However, the catalyst reported with these reference had polymerization activity as low as 3.5×10^5 (g-polymer / mol-Metal) grade, and it was what does not exceed the molecular weight 200,000 of the obtained polymer, either. Moreover, since composition of this polypropylene was so homogeneous that it dissolved completely in diethylether, it was not what can do so the elastic property resulting from the above-mentioned solid block structure. Furthermore, according to the place reported, the melting point of this polypropylene was [the **** tension of less than 70 degrees C and elongation] 12.1MPa(s) 1300% at the maximum.

[0009] On the other hand, isotactic structure and atactic structure include the solid block structure which exists by turns, and Weymouth and others (Waymouth) has proposed the new metallocene catalyst which can manufacture the elastic polypropylene which can have elasticity extensive for this reason by ***** 9-510745. The catalyst proposed here is a non-constructing bridge metallocene catalyst which mainly contains a substitution indenyl group as a ligand. This catalyst is a speed later [than the insertion speed of an olefin] and earlier than the average duration which makes a single polymer chain, and can be contributed to control of the polymer molecular structure. Consequently, it is polymerization-reaction process and the solid block structure may be formed into a polypropylene chain.

[0010] Generally such elastic polypropylene is called ERASUTOME rucksack polypropylene. It is known that the elastic polypropylene of these former has a performance of the same grade as soft polyvinyl chloride in elastic-recovery nature. Moreover, JIS Also in the durometer degree of hardness of Type A measured and obtained based on K7215, it has the about 70 to 95-HDA performance typically, and it is known that this is also in the performance level for which it can substitute about a part of soft polyvinyl chloride.

[0011] However, this inclination is remarkable in the use which the elastic polypropylene of these former is inferior to soft polyvinyl chloride in transparency, and is especially asked for the comparatively high durometer degree of hardness whose durometer degree of hardness of Type A is about 85 to 95 HDA. As a substitute of the polyvinyl chloride with which we are anxious about the bad influence to environment, in order to use polypropylene, development of the elastic polypropylene which has high transparency even in the use as which a such comparatively high durometer degree of hardness is required was demanded.

[0012]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] this invention aims at offering elastic polypropylene excellent in transparency. Especially, it aims at offering the elastic polypropylene which has high transparency and high elasticity for the purpose of offering the elastic polypropylene which has high transparency even in a comparatively high durometer degree of hardness.

[0013]

[Means for Solving the Problem] this invention is shown by the following.

(1) The metallocene catalyst containing the organoaluminum compound (C) used by the metallocene compound (A), the activation compound (B), and request (I), The supported type metallocene catalyst which particle support (D) was made to support this metallocene catalyst (I), and was acquired (II), Or it is polypropylene obtained using either of the supported type metallocene catalysts (III) which added the organoaluminum compound (E) for this supported type metallocene catalyst (II), and were acquired. Different-species combination in which ** isotactic pentad molar fraction (I5) by the nuclear-magnetic-resonance spectrum originates in 0.150-0.749, **2, and 1-insertion reaction 0.11-20-mol%, ** Elastic polypropylene whose ** melting point (Tm) the different-species combination resulting from 1 and 3-insertion reaction is 0-10-mol%, and is 50-160 degrees C.

[0014] (2) Elastic polypropylene uses this polypropylene and is JIS. Elastic polypropylene given [which is polypropylene] in (1) term which has 30 - 90% of value in 3 - 75%, and a compression set 100 to 2,000% in 5 - 35MPa and a permanent set in breaking strength in the elongation after fracture measured and obtained based on K6301.

[0015] (3) elastic polypropylene -- this polypropylene -- using -- JIS K -- 7215 -- being based -- measuring -- obtaining -- having had -- a type -- A -- a durometer -- a degree of hardness -- setting -- HDA -- 30 - 99 -- a value -- having -- polypropylene -- it is -- (-- one --) -- a term -- or -- (-- two --) -- a term -- a publication -- elasticity -- polypropylene .

[0016] (4) Elastic polypropylene of (1) - (3) term whose elastic polypropylene is polypropylene which has the value of 30,000-1,000,000 in weight average molecular weight (Mw) given in any 1 term.

[0017] (5) Elastic polypropylene is attached to a press sheet with a thickness of 1mm obtained using this polypropylene, and it is ASTM. Elastic polypropylene of (1) - (4) term which is polypropylene given in any 1 term which has 1 - 55% of value in Hayes measured and obtained based on 1003.

[0018] (6) Elastic polypropylene of (1) - (5) term whose elastic polypropylene is polypropylene which has the value of 1.5-4.0 in molecular weight distribution (ratio to the number average molecular weight (Mn) of weight average molecular weight (Mw) (Mw/Mn)) given in any 1 term.

[0019]

[Embodiments of the Invention] 0-10-mol the requirements for % and property[of coming out]-ized are computed based on the measurement result of ¹³C nuclear-magnetic-resonance spectrum to which different-species combination to which different-species combination in which ** isotactic pentad molar fraction (I5) originates in 0.150-0.749, **2, and 1-insertion reaction among the requirements for property-ized which specify the elastic polypropylene of this invention originates in **1 and 3-insertion reaction 0.11-20-mol% followed the following methods

[0020] That is, the polymer which is a specimen was dissolved in the mixed solution (o-dichlorobenzene / benzene-bromide = 8 / double quantitative ratio) of o-dichlorobenzene and the benzene bromide so that the concentration in the inside of the solution might become 20 % of the weight, and ¹³C nuclear-magnetic-resonance spectrum was measured on conditions (67.20MHz and 130 degrees C) about this solution. As a measuring device, "JEOL-GX270" (tradename) by JEOL [Co., Ltd.] Co., Ltd. can be used, for example.

[0021] "An isotactic pentad molar fraction (I5)" means the isotactic molar fraction in the pentad unit in the olefin polymer chain measured by ¹³C nuclear-magnetic-resonance spectrum proposed by "macroscopic leakage-at-bulb KYURUZU" (Macromolecules 6, 925-926 (1973)), such as ray ZAMBERI (A. Zambelli). Attribution of the peak in measurement of ¹³C nuclear-magnetic-resonance spectrum followed the imputed determining method proposed by "macroscopic leakage-at-bulb KYURUZU (Macromolecules 8, 687-689 (1975))", such as ray ZAMBERI (A. Zambelli).

[0022] The isotactic pentad molar fraction (I5) of requirement for property-ized ** is the rate of the propylene unit which exists in all the propylene units in an olefin polymer molecule and which is carrying out five meso combination continuously, as described above. Therefore, a low shows [an isotactic pentad molar fraction (I5)] that isotactic nature is a low, i.e., low stereoregularity. the elastic polypropylene of this invention -- an isotactic pentad molar fraction (I5) -- 0.150-0.749 -- it is -- desirable -- 0.200-0.749 -- it is 0.250-0.749 still more preferably

[0023] With "2 and different-species combination resulting from 1-insertion reaction" of requirement for property-ized **, and "different-species combination resulting from 1 and 3-insertion reaction" of **. It is based on the method indicated by the "polymer" (Polymer, 30, 1350-1356 (1989)) proposed by Tsutsui (T. Tsutsui) etc. by ¹³C nuclear-magnetic-resonance spectrum It is the abundance of the different-species combination resulting from 2 in olefin polymer chain measured, 1-insertion-reaction and 1, and 3-insertion reaction.

[0024] the different-species combination resulting from 2 of requirement for property-ized **, and 1-insertion reaction -- 0.11-20-mol% -- desirable -- 0.11-18-mol% -- it is 0.11-15-mol% still more preferably

[0025] the different-species combination resulting from 1 of requirement for property-ized **, and 3-insertion reaction -- 0-10-mol% -- desirable -- 0-8-mol% -- it is 0-5-mol% still more preferably

[0026] Especially the elastic polypropylene of this invention has the outstanding flexibility and outstanding elastic-recovery nature, and transparency, when the amount of different-species combination of requirement for property-ized ** and ** is constituted by the range of the above-mentioned publication. in addition, the total mol of all the propylene units from which both different-species combination resulting from 2, different-species combination resulting from 1-insertion reaction] and 1, and 3-insertion reaction constitutes elastic polypropylene -- it is a rate over a number

[0027] ** melting point (Tm) computes 50-160 degrees C of requirements for property-ized of coming out, among the requirements for property-ized which specify the elastic polypropylene of this invention based on the measurement result by the differential scanning calorimeter (DSC) according to the following methods

[0028] The melting point (Tm) is measured here using the "DSC7 type differential scanning calorimetric analysis meter" by Perkin-Elmer. First, after carrying out the temperature up of the polymer which is a specimen from a room temperature to 230 degrees C the speed for 30-degree-C/and holding it for 10 minutes at this temperature, it holds for 10 minutes at a temperature fall and this temperature to -20 degrees C the speed for -20-degree-C/. Then, when carrying out the temperature up the speed for 20-degree-C/anew, temperature which shows the peak of dissolution was made into the melting point.

[0029] The elastic polypropylene of this invention has preferably 50-160 degrees C of 55-160 degrees C of values of 60-160 degrees C still more preferably in the melting point (Tm). The elastic polypropylene of this invention may have two or more, i.e., the two or more melting points, for the peak of the aforementioned dissolution in the range of these

values.

[0030] It excels in elastic-recovery nature and the elastic polypropylene of this invention is JIS. Preferably, 100 to 2,000%, the elongation after fracture measured based on K6301 is 500 – 1,800% still more preferably, and is 850 – 1800% especially preferably 500 to 2,000%. Moreover, breaking strength is 5–30MPa more preferably five to 35 MPa. And a permanent set is 3 – 70% more preferably 3 to 75%, and a compression set has 30 – 85% of range more preferably 30 to 90%.

[0031] the elastic polypropylene of this invention — flexibility — excelling — JIS the durometer degree of hardness of Type A measured based on K7215 — desirable — HDA 30–99 — more — desirable — HDA 35–99 — it has HDA 40–99 still more preferably The elastic polypropylene of this invention does so the outstanding effect that the use with the comparatively high DEYURO meter degree of hardness of Type A made inadequate [the transparency of the mold goods obtained], i.e., this degree of hardness, has high transparency especially even in the range of HDA 80–95, and a use which is the range of HDA 85–95, when conventional elastic polypropylene is used especially.

[0032] the elastic polypropylene of this invention — weight average molecular weight (Mw) — desirable — 30,000–1,000,000 — more — desirable — 40,000–1,000,000 — it is 50,000–1,000,000 still more preferably Here, weight average molecular weight (Mw) is computed based on the measurement result of the gel permeation chromatography (GPC) according to the following methods.

[0033] The polymer which is a specimen is dissolved in o-dichlorobenzene so that the concentration in the inside of the solution may become 0.05 % of the weight, and about this solution, a mixed polystyrene gel column, for example, "PSKgel GMH6-HT" (tradename) by TOSOH [CORP.] CORP., is used for a column, and it asks by measuring by the gel-permeation-chromatography (GPC) method at 135 degrees C. As a measuring device, "GPC-150C" (tradename) by Waters is used, for example.

[0034] It is attached to a press sheet with a thickness of 1mm obtained using this polypropylene, and the elastic polypropylene of this invention is ASTM. Hayes measured and obtained based on 1003 has 1 – 20% of value especially 1 to 50% 1 to 55% preferably.

[0035] the elastic polypropylene of this invention — molecular weight distribution (ratio to the number average molecular weight (Mn) of weight average molecular weight (Mw) (Mw/Mn)) — desirable — 1.5–4.0 — it has the value of 1.8–4.0 more preferably Here, number average molecular weight (Mn) is computable based on the measurement result of the gel-permeation-chromatography (GPC) method.

[0036] The "polypropylene" said by this invention is a propylene homopolymer, or a propylene/olefine copolymer with at least one olefin other than a propylene and a propylene. This propylene/olefine copolymer are the weight criteria of a copolymer, and it is desirable that it is the copolymer which includes a propylene unit 50% of the weight or more. As the above "olefins other than a propylene", the olefin of carbon numbers 2–10 other than a propylene can be illustrated, and, specifically, the olefins of the carbon numbers 2–10 except propylenes, such as ethylene, 1–butene, 1–hexene, and 1–octene, and two or more sorts of such mixture can be illustrated. As polypropylene of this invention, a propylene homopolymer, or a propylene / ethylene random copolymer is desirable.

[0037] Moreover, a "(*) polymerization" expresses the meaning of homopolymerization or copolymerization on these specifications.

[0038] The following catalyst is used as a catalyst which manufactures this elastic polypropylene.

[0039] That is, they are the metallocene catalyst (I) containing the organoaluminium compound (C) used by a metallocene compound (A), an activation compound (B), and request, the supported type metallocene catalyst (II) which made particle support (D) support this metallocene catalyst (I), or the supported type metallocene catalyst (III) which added the organoaluminium compound (E) for this supported type metallocene catalyst (II), and was acquired.

[0040] As an example of this metallocene compound (A), the metallocene compound expressed with the following general formula (1) can use it suitably.

[0041] L2MX2 (1)

In a general formula (1), M is titanium, ZIRKONIMU, or a hafnium. Even if X is the same each respectively, it may differ, and it is chosen from a halogen, an alkoxy group, and the hydrocarbon group of carbon numbers 1–7. A fluorine, chlorine, a bromine, and iodine can be illustrated as a halogen. As an alkoxy group, a methoxy machine, an ethoxy basis, a propoxy group, an isopropoxy group, a butoxy machine, a t-butoxy machine, a hexyloxy machine, a cyclohexyloxy machine, etc. can be illustrated. Annular alkyl groups, such as a cyclo propyl group which may be replaced as a hydrocarbon group of carbon numbers 1–7 by the chain-like alkyl group and the aforementioned chain-like alkyl group which have the straight chain or branching of a methyl group, an ethyl group, a propyl group, i-propyl group, n-butyl, j-butyl, t-butyl, s-butyl, a pentyl machine, a hexyl machine, a heptyl machine, etc., a cyclo butyl, and a cyclohexyl machine, etc. can be illustrated.

[0042] Even if L is the same each respectively, it may differ, and it is expressed with the following general formulas (2).

Ra-Ind (2)

Ra expresses the hetero aromatic machine of the monocycle formula containing the hetero atom chosen from the group which consists of an oxygen atom, a sulfur atom, and a nitrogen atom, or a polycyclic formula among a general formula (2). As an aromatic machine of the monocycle formula containing an oxygen atom, or a polycyclic formula, a furil machine and a benzo furil machine can be illustrated and 2-furil machine, 3-furil machine, etc. can be mentioned as a furil machine. Moreover, as an aromatic machine of the monocycle formula containing a sulfur atom, or a polycyclic formula, a thienyl group and a benzo thienyl group can be illustrated and 2-thienyl group, 3-thienyl group, etc. can be mentioned as a thienyl group. As an aromatic machine of the monocycle formula containing a nitrogen atom, or a polycyclic formula A pyrrolyl machine, a pyridyl machine, an indolyl machine, and a quinolyl machine can be illustrated. as a pyrrolyl machine 1-pyrrolyl machine, 2-pyrrolyl machine, and 3-pyrrolyl machine as a pyridyl machine 2-pyridyl machine, 3-pyridyl machine, and 4-pyridyl machine can be mentioned as an indolyl machine, and 1-quinolyl machine and 3-quinolyl machine can be mentioned as 1-indolyl machine, 3-indolyl machine, and a quinolyl machine.

[0043] The hetero aromatic machine Ra may combine the substituents which the alkyl group of carbon numbers 1–20, the aryl group, the aralkyl machine, the alkoxy group, and the substitution silyl machine may be replaced on the atom which forms the aromatic machine, and adjoin, and the cyclic structure may be formed. As these concrete substituents, a methyl group, an ethyl group, t-butyl, a phenyl group, a vinyl group, a methoxy machine, a trimethylsilyl machine, a vinyl dimethylsilyl machine, a phenyl dimethylsilyl machine, a methoxy dimethylsilyl machine, etc. can be mentioned.

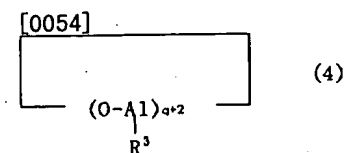
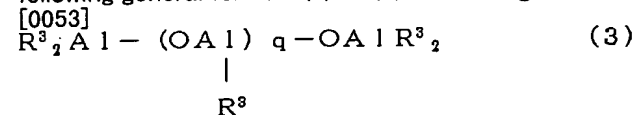
[0044] In a hetero aromatic machine, 2-furil machine, 3-furil machine, 2-thienyl group, 3-thienyl group, 2-pyrrolyl machine, 3-pyrrolyl machine, 2-pyridyl machine, 3-pyridyl machine, 4-pyridyl machine, a benzo furil machine, a benzo thienyl group, 3-indolyl machine, 1-quinolyl machine, and 3-quinolyl machine are suitable, are a furil machine still more preferably, and are 2-furil machine especially preferably. Specifically as a 2-furil machine, 2-furil, a 2-benzo furil, 2-(5-methyl) furil, 2-(5-t-butyl) furil, 2-(5-trimethylsilyl) furil, 2-(5-vinyl dimethylsilyl) furil, 2-(4, 5-benzo furil), and 2-(4, 5-dimethyl) furil can be mentioned.

[0045] Moreover, "Ind" expresses an indenyl group and a cyclo PENTA phenan thrill machine among a formula (2). This indenyl group and the cyclo PENTA phenan thrill machine may be replaced by substituents other than the aforementioned hetero aromatic machine. As this substituent, the alkyl group of carbon numbers 1-20, an aryl group, an aralkyl machine, an alkoxy group, a substitution silyl machine, a benzo basis, a substitution benzo basis, etc. can be illustrated, and an aryl group or a benzo basis is desirable. The mode which at least one of a phenyl group and the naphthyl groups has especially preferably [that this substituent has combined / of the indenyl group / with 4-grades at least] and specifically combined with 4-grades of an indenyl group, or the mode which two benzo bases have combined with 4-grades and 5-grades of an indenyl group, respectively is desirable. Especially a desirable thing is a mode which the phenyl group has combined with 4-grades of an indenyl group.

[0046] As a replaced desirable indenyl group, specifically, a 1-methyl indenyl group, 4-methyl indenyl group, 2-phenyl indenyl group, 4-phenyl indenyl group, 4-naphthyl indenyl group, 4, and 5-benzo indenyl group can be illustrated, and 4-methyl SHIKUROPENTA phenan thrill machine and 5-methyl SHIKUROPENTA phenan thrill machine can be illustrated as a replaced desirable cyclo PENTA phenan thrill machine.

[0047] As an un-limiting-example of the metallocene compound (A) shown by the above-mentioned general formula (1) Screw (2-(2-furil) cyclo PENTA phenan thrill) zirconium dichloride, Screw (2-(2-furil) cyclo PENTA phenan thrill) hafnium dichloride, Screw (2-(2-furil) indenyl) zirconium dichloride, Screw (2-(2-furil) indenyl) zirconium dibromide, Screw (2-(2-furil) indenyl) zirconium methyl chloride, A screw (2-(2-furil) indenyl) zirconium dimethyl, screw (2-(2-furil) indenyl) zirconium diphenyl, Screw (2-(2-thienyl) indenyl) zirconium dichloride, Screw (2-(N-pyrrolyl)) indenyl zirconium dichloride, Screw (2-(2-pyridyl) indenyl) zirconium dichloride, screw (2-(2-benzo furil) indenyl) zirconium dichloride, screw (2-(2-indolyl) indenyl) zirconium dichloride, [0048] Screw (2-(2-quinolyl) indenyl) zirconium dichloride, Screw (2-(2-furil)-1-methyl indenyl) zirconium dichloride, Screw (2-(2-furil)-4-methyl indenyl) zirconium dichloride, Screw (2-(2-furil)-4-phenyl indenyl) zirconium dichloride, Screw (2-(2-furil)-4-naphthyl indenyl) zirconium dichloride, Screw (2-(2-furil)-4, 5-benzo indenyl) zirconium dichloride, Screw (2-(2-(5-trimethylsilyl) furil) indenyl) zirconium dichloride, Screw (2-(2-(5-vinyl dimethylsilyl) furil) indenyl) zirconium dichloride, Screw (2-(2-(5-phenyl) furil) indenyl) zirconium dichloride, screw (2-(2-(5-methyl) furil) indenyl) zirconium dichloride, screw (2-(2-(4, 5-dimethyl) furil) indenyl) zirconium dichloride, [0049] Screw (2-(2-furil) indenyl) hafnium dichloride, screw (2-(2-furil) indenyl) hafnium dibromide, Screw (2-(2-furil) indenyl) hafnium methyl chloride, A screw (2-(2-furil) indenyl) hafnium dimethyl, screw (2-(2-furil) indenyl) hafnium diphenyl, Screw (2-(2-thienyl) indenyl) hafnium dichloride, Screw (2-(2-pyrrolyl) indenyl) hafnium dichloride, Screw (2-(2-pyridyl) indenyl) hafnium dichloride, Screw (2-(2-benzo furil) indenyl) hafnium dichloride, screw (2-(2-indolyl) indenyl) hafnium dichloride, screw (2-(2-quinolyl) indenyl) hafnium dichloride, [0050] Screw (2-(2-furil) indenyl) titanium dichloride, screw (2-(2-furil) indenyl) titanium dibromide, Screw (2-(2-furil) indenyl) titanium methyl chloride, A screw (2-(2-furil) indenyl) titanium dimethyl, screw (2-(2-furil) indenyl) titanium diphenyl, Screw (2-(2-thienyl) indenyl) titanium dichloride, Screw (2-(2-pyrrolyl) indenyl) titanium dichloride, Screw (2-(2-pyridyl) indenyl) titanium dichloride, Screw (2-(2-benzo furil) indenyl) titanium dichloride, screw (2-(2-India Lil) indenyl) titanium dichloride, screw (2-(2-quinolyl) indenyl) titanium dichloride, etc. can be mentioned. [0051] Screw (2-(2-furil) indenyl) zirconium dichloride, screw (2-(2-(5-methyl) furil) indenyl) zirconium dichloride, screw (2-(2-furil)-4-phenyl indenyl) zirconium dichloride, and screw (2-(2-benzo furil) indenyl) zirconium dichloride are [among these] desirable.

[0052] The compound which reacts with an organic aluminum oxy compound and the aforementioned metallocene compound (A), and forms an ion pair as an activation compound (B) is used. The aluminoxane expressed with the following general formula (3) or (4) as this organic aluminum oxy compound is used suitably.



[0055] the inside of a formula, and R³ -- a carbon number -- 1-6 -- it is the hydrocarbon group of 1-4 preferably, and, specifically, cycloalkyl machines, such as ARUKENIRU machines, such as alkyl groups, such as a methyl group, an ethyl group, a propyl group, a butyl, an isobutyl machine, a pentyl machine, and a hexyl machine, an allyl group, 2-methyl allyl group, a propenyl machine, an isopropenyl machine, a 2-methyl-1-propenyl machine, and a butenyl group, a cyclo propyl group among these especially a desirable thing -- an alkyl group -- it is -- every -- even if R³ is the same, it may differ q -- the integer of 4-30 -- it is -- desirable -- 6-30 -- it is 8-30 especially preferably

[0056] The above-mentioned aluminoxane can be prepared under well-known various conditions. Specifically, the following methods can be illustrated.

** The method of carrying out the direct reaction of a trialkylaluminum and the water in organic solvents, such as toluene and the ether.

[0057] ** The method to which a trialkylaluminum and the salts which have water of crystallization, such as a copper-sulfate hydrate and an aluminum-sulfate hydrate, are made to react.

[0058] ** The method to which a trialkylaluminum and the moisture into which silica gel etc. was infiltrated are made to react.

[0059] ** How to carry out the direct reaction of the mixture of a trimethylaluminum and triisobutylaluminum to water

in organic solvents, such as toluene and the ether.

[0060] ** The salts which have water of crystallization, such as a copper-sulfate hydrate and an aluminum-sulfate hydrate, for the mixture of a trimethylaluminum and triisobutylaluminum, and the method to which it is made to react.

[0061] ** The method to which a trimethylaluminum is made to react further after making infiltrated moisture, such as silica gel etc., and triisobutylaluminum react.
 [0062] As a compound which reacts with the aforementioned metallocene compound (A) and forms an ion pair, the Lewis acid indicated by a ***** 1-No. 501950 official report, a ***** 1-No. 502036 official report, JP,3-179005,A, JP,3-179006,A, JP,3-207704,A, WO 92/No. 00333 official report, etc., an ionicity compound and a borane compound, and a carborane compound can be mentioned.

[0063] The Lewis acid containing a boron atom is used as this Lewis acid, and triffe RUORO boron, triphenyl boron, tris (4-fluoro phenyl) boron, tris (3, 5-fluoro phenyl) boron, tris (4-fluoro methylphenyl) boron, tris (p-tolyl) boron, tris (o-tolyl) boron, tris (3, 5-dimethylphenyl) boron, tris (pentafluorophenyl) boron, etc. are mentioned as an un-limiting-example. Especially among these, tris (pentafluorophenyl) boron is desirable.

[0064] This ionicity compound is a salt which consists of a cation nature compound and an anionic compound. By reacting with a metallocene compound, an anion cation-izes this metallocene compound and has the work which stabilizes a transition-metals cation kind by forming an ion pair. What there are an organic boron compound anion, an organic arsenical compound anion, an organoaluminium-compound anion, etc., and it is [what] bulky comparatively as such an anion, and stabilizes a transition-metals cation is desirable. As a cation, a metal cation, an organic-metal cation, a cull BONIUMU cation, a trityl cation, an oxonium cation, a sulfonium cation, a phosphonium cation, an ammonium cation, etc. are mentioned. They are triphenyl cull BENIUMU cation, tributyl ammonium cation, N, and N-dimethylammonium cation, a ferro SENIUMU cation, etc. in more detail.

[0065] The ionicity compound which contains a boron compound as an anion is [among these] desirable. specifically As a trialkyl substitution ammonium salt, for example, triethyl ammonium tetrapod (phenyl) boron, TORIPURO pill ammonium tetrapod (phenyl) boron, TORI (n-butyl) ammonium tetrapod (phenyl) boron, Trimethylammonium (p-tolyl) boron, trimethylammonium (o-tolyl) boron, Tributyl ammonium tetrapod (pentafluorophenyl) boron, TORIPURO pill ammonium tetrapod (o, p-dimethylphenyl) boron, Tributyl ammonium tetrapod (m and m-dimethylphenyl) boron, Tributyl ammonium tetrapod (p-trifluoromethyl phenyl) boron, TORI (n-butyl) ammonium tetrapod (o-tolyl) boron, TORI (n-butyl) ammonium tetrapod (4-fluoro phenyl) boron, etc. are mentioned.

[0066] As an N and N-dialkyl anilinium salt For example, N and N-dimethyl anilinium tetrapod (phenyl) boron, 2, 4, and 6-pentamethylanilinium tetrapod (phenyl) boron etc. is mentioned. N and N-diethyl anilinium tetrapod (phenyl) boron, N, and N- As a dialkyl ammonium salt, for example JI (n-propyl) ammonium tetrapod (pentafluorophenyl) boron, Dicyclohexyl ammonium tetrapod (pentafluorophenyl) boron etc. is mentioned. A triaryl HOSUFONIUMU salt, for example, trimethyl HOSUFONIUMU tetrapod (phenyl) boron, TORI (methylphenyl) HOSUFONIUMU tetrapod (phenyl) boron, TORI (dimethylphenyl) HOSUFONIUMU tetrapod (phenyl) boron, etc. are mentioned.

[0067] In this invention, triphenylcarbeniumtetrakis(pentafluorophenyl)borate, N, and N-dimethyl anilinium tetrakis (pentafluorophenyl) borate and ferro SENIUMU tetrapod (pentafluorophenyl) borate can also be mentioned as an ionicity compound containing a boron atom.

[0068] The organoaluminium compound (C) which is the metallocene catalyst (I) used for manufacture of the elastic polypropylene used in this invention, and is used by request is a compound expressed with the following general formula (5).

$\text{AIR}_4\text{sR}_5\text{tX}(3-\text{s}+\text{t})$ (5)

(R4 and R5 show the phenyl group which may have independently substituents, such as hydrocarbon groups, such as an alkyl group of carbon numbers 1-10, a cycloalkyl machine, and an aryl group, an alkoxy group, a fluorine atom, a methyl group, and a triffe RUORO phenyl group, respectively among this general formula (5), X shows a halogen atom, and s and t are arbitrary integers with which $0 \leq \text{s}+\text{t} \leq 3$ are filled.)

[0069] As an organoaluminium compound expressed with the above-mentioned general formula (5) A trimethylaluminum, a triethylaluminum, triisopropyl aluminum, Triisobutylaluminum, tree n-butyl aluminum, tree n-hexyl aluminum, Trialkylaluminums, such as tree n-octyl aluminum; A dimethyl aluminum hydride, A diethyl aluminum hydride, a diisopropyl aluminum hydride, Dialkylaluminium hydrides, such as a diisobutyl aluminum hydride; Dimethyl aluminum chloride, Dialkyl aluminum halide, such as dimethyl aluminum bromide, a diethylaluminium chloride, and diisopropyl aluminum chloride; Methylaluminium sesquichloride, Alkylaluminium sesquihalide, such as ethylaluminium sesquichloride, ethylaluminiumsesquibromide, and isopropylaluminium sesquichloride, etc. can be illustrated. Moreover, you may use these compounds as two or more sorts of mixture.

[0070] Desirable organoaluminium compounds are trialkylaluminums, such as a triethylaluminum, triisobutylaluminum, tree n-butyl aluminum, tree n-hexyl aluminum, and tree n-octyl aluminum, and a triethylaluminum and triisobutylaluminum are the most desirable.

[0071] As particle support (D) used for the supported type metallocene catalyst (II) which is one mode of the metallocene catalyst used for manufacture of the elastic polypropylene of this invention, although any of organic particle support and non-subtlety particle support may be used, it is non-subtlety particle support preferably. 5-300 micrometers of particle diameters are the 10-200-micrometer shape of granulatio, and a spherical inorganic solid-state particle preferably, and, as for this non-subtlety particle support, it is desirable that specific surface area is 50-1,000m²/g and the particle of the porosity which is in the range of 100-700m²/g preferably, and is in the range whose pore volume is 0.3-2.5m³/g.

[0072] As this non-subtlety particle support, a metallic oxide, for example, SiO₂ and aluminum 2O₃, MgO, TiO₂ and ZnO(s), or such mixture are desirable, and especially the support that contains SiO₂ or aluminum 2O₃ as a principal component is desirable. As a more concrete inorganic compound, SiO₂, aluminum2O₃, MgO, SiO₂-aluminum 2O₃, SiO₂-MgO, SiO₂-TiO₂, SiO₂-aluminum2O₃-MgO, etc. are mentioned, and especially SiO₂ is desirable. [0073]

Moreover, the supported type metallocene catalyst (III) which added the organoaluminium compound (E) for the aforementioned supported type metallocene catalyst (II), and was acquired can also be used for manufacture of the elastic polypropylene of this invention. In advance of the polymerization of a propylene, you may add with the aforementioned supported type metallocene catalyst (II), and an organoaluminium compound (E) can also be separately supplied with this catalyst (II) at the time of the polymerization of a propylene. As an organoaluminium compound (E), the organoaluminium compound shown by the above-mentioned general formula (5) can be used.

[0074] As the manufacture method of the elastic polypropylene of this invention A well-known olefin polymerization process is usable. Butane, a pentane, Aliphatic hydrocarbon, such as a hexane, a heptane, and an isooctane, a

cyclopentane, Alicycle group hydrocarbons, such as a cyclohexane and a methylcyclohexane, toluene, The slurry polymerization method to which the polymerization (**) of the olefins is carried out in inert solvents, such as aromatic hydrocarbons, such as a xylene and ethylbenzene, a gasoline fraction, and a hydrogenation Diesel oil fraction The polymerization process which combined two or more [of the bulk pile lawfulness using the olefins themselves as a solvent, the vapor-phase-polymerization methods for carrying out the polymerization (**) of olefins in a gas ous phase, or these processes] can be used.

[0075] The polymerization conditions as the polymerization reaction (**) of the olefins by the well-known Ziegler-Natta catalyst system with the usually same (**) polymerization conditions in the above-mentioned polymerization method (**) are adopted. for example, the bottom of existence of the hydrogen which is usually a molecular weight modifier -- the polymerization (**) temperature of -50-150 degrees C -- desirable -- -10-100 degrees C -- it is -- especially -- desirable -- 20-80 degrees C -- it is -- the polymerization preasure (**) force -- atmospheric pressure -- it maintains to 0.2-5MPa preferably 7 MPa -- as -- mixture with olefins other than a propylene, or a propylene and a propylene -- supplying -- during 1 minute -- it carries out for about

[0076] The elastic polypropylene of this invention the catalyst (I) containing a metallocene compound (A), (II), or (III) by using it The structure of the polymer generated in the system of reaction of the polymerization process of a propylene is controlled. As a result of being manufactured at a rate as which the solid array of an atactic block and an isotactic block was chosen by this, it has the outstanding thermoplastic elasticity, and excels in transparency, and molecular weight distribution are narrow, and it can manufacture in high activity as polypropylene which is the amount of macromolecules.

[0077] (**) After a polymerization-reaction end, after passing through tail end processes, such as well-known catalyst deactivation down stream processing, a catalyst residue removal process, and a dryness process, if needed, the elastic polypropylene made into the purpose is obtained. After the obtained elastic polypropylene blends various additives, such as a bulking agent of an antioxidant, an ultraviolet ray absorbent, an antistatic agent, *****, lubricant, a flame retarder, an anti blocking agent, a coloring agent, minerals, or the quality of organic, and further various synthetic resin if needed, heating melting kneading is usually carried out and manufacture of various mold goods is presented with it in the state of the pellet cut still more nearly granular.

[0078] The elastic polypropylene of this invention is the material which was excellent in flexibility and elastic-recovery nature, and was further excellent in transparency, and can be suitably used as a molding material of various Plastic solids, such as a film, a sheet, a blow molding object, and an injection-molded product.

[0079]

[Example] An example and the example of comparison are used for below, and this invention is further explained to it at a detail. The measuring method of the definition of term used in an example and the example of comparison and physical properties is as follows.

[0080] (1) Isotactic pentad molar fraction (I5) : it measured by the above-mentioned method, using "JEOL-GX270" (tradename) by JEOL [Co., Ltd.] Co., Ltd. as a measuring device.

[0081] (2) 2, the different-species combination resulting from 1-insertion reaction and 1, different-species combination resulting from 3-insertion reaction : it measured by the above-mentioned method, using "JEOL-GX270" (tradename) by JEOL [Co., Ltd.] Co., Ltd. as a measuring device. A minimum-limit-of-detection community value is 0.02-mol%. (Unit : mol %)

[0082] (3) Melting point (Tm) : it measured by the above-mentioned method, using the "DSC7 type differential scanning calorimetric analysis meter" (tradename) by Perkin-Elmer as a measuring device. (Unit : degree C)

[0083] (4) Elongation after fracture and breaking strength : the tension test was performed on following equipment and following conditions. The elastic polypropylene manufactured [which were manufactured and was <-sample-created] was dissolved and pressed at 200 degrees C, and the sheet with a thickness of 1mm was created. The press sheet which cooled this at 30 degrees C and was obtained was used as a sample.

<Sample size> JIS The No. 3 dumbbell specimen of JIS is created based on K6301.

Product made from <measuring device> Monsanto "Tensometer-10 universal testing machine" (tradename)

Between <measurement condition> chucks Between 7cm and the marked line 2cm, crosshead speed 500 mm/min (unit : elongation-after-fracture %, breaking strength MPa)

[0084] (5) permanent set: -- the press sheet created in the <sample creation> point of a publication, and the same way to the above (4) -- using it -- JIS the test piece after preparing the No. 1 dumbbell specimen of JIS, elongating this 100% based on K6301 and holding for 10 minutes -- taking out -- further -- the length of 10 minutes after was measured The small thing of a permanent set is excellent in elastic-recovery nature. (Unit : %)

[0085] (6) compression set: -- the press sheet created in the <sample creation> point of a publication, and the same way to the above (4) -- using it -- JIS the test piece after compressing the test piece pierced in simple by the four-sheet pile based on K6301, compressing this by 75% of Atsushi and holding at 70 degrees C for 22 hours -- taking out -- further -- the thickness of 30 minutes after was measured The small thing of a compression set is excellent in recoverability. (Unit : %)

[0086] (7) Durometer degree of hardness : the press sheet created in the same way as the <sample creation> point of a publication was used for the above (4), and the durometer degree of hardness of Type A was measured for the test piece pierced in simple based on a six-sheet pile and JISK7215.

[0087] (8) Weight average molecular weight (Mw) and molecular weight distribution (ratio to the number average molecular weight (Mn) of weight average molecular weight (Mw) (Mw/Mn)) : as a column, "PSKgel GMH6-HT" (tradename) by TOSOH [CORP.] CORP. was used, and it measured by the above-mentioned method, using "GPC-150C" (tradename) by Waters as a measuring device.

[0088] (9) Hayes : use the press sheet created in the same way as the <sample creation> point of a publication for the above (4), use the test piece pierced in simple, and it is ASTM. Hayes was measured based on 1003. (Unit : %)

[0089] (10) Melt flow rate (MFR) : JIS Based on K7210, it measured on condition that [14 (under 21.18N load and 230 degree-C condition)] Table 1. (Unit : g / 10 minutes)

[0090] an example 1 [manufacture of elastic polypropylene (ELPP-1)] -- the product "MMAO 3A" (tradename) made from TOSOH AKUZO was added as aluminoxane (B), and 3.2x10 to 3 mol and 800ml of liquefaction propylene monomers were added to the autoclave of 1.5l. of content volume by which the nitrogen purge was fully carried out as an amount of aluminum atom, and it stirred for 5 minutes, keeping at 30 degrees C Then, it is 9.8x10 to 6 mol per Zr atom about screw (2-(2-furyl) indenyl) zirconium dichloride as a metallocene compound (A) beforehand. By pressing fit

the metallocene catalyst (I) which mixed 1.7×10 to 3 mol for MMAO for 15 minutes as an amount of aluminum atom with a 200ml liquefaction propylene, the polymerization in 30 degrees C was started and the polymerization was performed by 2 hours and the 30-degree C constant pressure. The polymerization was suspended by pressing a 20ml methanol fit 2 hours after.

[0091] Then, the propylene monomer was purged, toluene 1000ml was added, and it stirred for 90 minutes at 50 degrees C. Then, 50ml was added for the methanol, 5g and 250ml of pure water were added for the sodium hydroxide, and pure water washed the toluene phase until **** after washing became neutral, after cooling after stirring for 90 minutes at 70 degrees C and extracting **** using a separating funnel. The polymer which added a lot of methanols to the toluene after washing, and deposit d was dried with the reduced-pressure-drying machine until it became recovery and a fixed weight, and 58g elastic polypropylene was obtained.

[0092] [Physical-properties evaluation of elastic polypropylene (ELPP-1)] As opposed to the obtained elastic polypropylene 100 weight section What mixed 2 and 6-G t-butyl-p-cresol at a rate of the 0.1 weight section When analysis of polymer is performed after kneading for 5 minutes at 200 degrees C using the mixer of a lab [by Oriental energy machine incorporated company] plastic strike mill "MODEL 30C150" (tradename), an isotactic pen DAT molar fraction (I5) by 0.409 Different-species combination to which the different-species combination resulting from 2 and 1-insertion reaction originates in 1 and 3-insertion reaction 0.28-mol% Under a minimum-limit-of-detection community value That is, for less than [0.02mol%] and the melting point (Tm), 141 degrees C and weight average molecular weight (Mw) were [246,000 and molecular weight distribution (ratio to the number average molecular weight (Mn) of weight average molecular weight (Mw) (Mw/Mn))] 2.4, and MFRs were 1.6g / 10 minutes.

[0093] Various material physical properties were measured using the polymer which repeated manufacture of elastic polypropylene 4 times and was obtained on the same conditions as the above. The result was shown in Table 1.

[0094] an example 2 [manufacture of elastic polypropylene (ELPP-2)] -- the product "MMAO 3A" (tradename) made from TOSOH AKUZO was added as aluminoxane (B), and 1.3×10 to 3 mol and 800ml of liquefaction propylene monomers were added to the autoclave of 1.5l. of content volume by which the nitrogen purge was fully carried out as an amount of aluminum atom, and it stirred for 5 minutes, keeping at 40 degrees C Then, it is 4.5×10 to 6 mol per Zr atom about screw (2-(2-furyl)-4-phenyl indenyl) zirconium dichloride as a metallocene compound (A) beforehand. By pressing fit the metallocene catalyst (I) which mixed 9.0×10 to 4 mol for MMAO for 15 minutes as an amount of aluminum atom with a 200ml liquefaction propylene, the polymerization in 40 degrees C was started and the polymerization was performed by 2 hours and the 40-degree C constant pressure. The polymerization was suspended by pressing a 20ml methanol fit 2 hours after.

[0095] Then, the propylene monomer was purged, toluene 1000ml was added, and it stirred for 90 minutes at 50 degrees C. Then, 50ml was added for the methanol, 5g and 250ml of pure water were added for the sodium hydroxide, and pure water washed the toluene phase until **** after washing became neutral, after cooling after stirring for 90 minutes at 70 degrees C and extracting **** using a separating funnel. The polymer which added a lot of methanols to the toluene after washing, and deposited was dried with the reduced-pressure-drying machine until it became recovery and a fixed weight, and 45g elastic polypropylene was obtained.

[0096] [Physical-properties evaluation of elastic polypropylene (ELPP-2)] As opposed to the obtained elastic polypropylene 100 weight section What mixed 2 and 6-G t-butyl-p-cresol at a rate of the 0.1 weight section When analysis of polymer is performed after kneading for 5 minutes at 200 degrees C using the mixer of a lab [by Oriental energy machine incorporated company] plastic strike mill "MODEL 30C150" (tradename), an isotactic pen DAT molar fraction (I5) by 0.679 Different-species combination to which the different-species combination resulting from 2 and 1-insertion reaction originates in 1 and 3-insertion reaction 11.47-mol% 0.61-mol%, For the melting point (Tm), 107 degrees C and weight average molecular weight (Mw) were [210,000 and molecular weight distribution (ratio to the number average molecular weight (Mn) of weight average molecular weight (Mw) (Mw/Mn))] 2.4, and MFRs were 4.7g / 10 minutes.

[0097] Various material physical properties were measured using the polymer which repeated manufacture of elastic polypropylene 4 times and was obtained on the same conditions as the above. The result was shown in Table 1.

[0098] the example 1 of comparison [manufacture of a propylene polymer (PP-1)] -- the product "MMAO 3A" (tradename) made from TOSOH AKUZO was added as aluminoxane (B), and 3.6×10 to 3 mol and 800ml of liquefaction propylene monomers were added to the autoclave of 1.5l. of content volume by which the nitrogen purge was fully carried out as an amount of aluminum atom, and it stirred for 5 minutes, keeping at 20 degrees C Then, it is 1.5×10 to 5 mol per Zr atom about screw (2-phenyl indenyl) zirconium dichloride as a metallocene compound (A) beforehand. By pressing fit the metallocene catalyst (I) which mixed 3.6×10 to 3 mol for MMAO for 15 minutes as an amount of aluminum atom with a 200ml liquefaction propylene, the polymerization in 20 degrees C was started and the polymerization was performed by 2 hours and the 20-degree C constant pressure. The polymerization was suspended by pressing a 20ml methanol fit 2 hours after.

[0099] Then, the propylene monomer was purged, toluene 1000ml was added, and it stirred for 90 minutes at 50 degrees C. Then, 50ml was added for the methanol, 5g and 250ml of pure water were added for the sodium hydroxide, and pure water washed the toluene phase until **** after washing became neutral, after cooling after stirring for 90 minutes at 70 degrees C and extracting **** using a separating funnel. The polymer which added a lot of methanols to the toluene after washing, and deposited was dried with the reduced-pressure-drying machine until it became recovery and a fixed weight, and the 42g propylene polymer was obtained.

[0100] [Physical-properties evaluation of a propylene polymer (PP-1)] As opposed to the obtained propylene polymer 100 weight section What mixed 2 and 6-G t-butyl-p-cresol at a rate of the 0.1 weight section When analysis of polymer is performed after kneading for 5 minutes at 200 degrees C using the mixer of a lab [by Oriental energy machine incorporated company] plastic strike mill "MODEL 30C150" (tradename), an isotactic pen DAT molar fraction (I5) by 0.447 Both different-species combination resulting from different-species combination [resulting from 2 and 1-insertion reaction] and 1, and 3-insertion reaction Under a minimum-limit-of-detection community value That is, for less than [0.02mol%] and the melting point (Tm), 148 degrees C and weight average molecular weight (Mw) were [413,000 and molecular weight distribution (ratio to the number average molecular weight (Mn) of weight average molecular weight (Mw) (Mw/Mn))] 2.2, and MFRs were 0.30g / 10 minutes.

[0101] Various material physical properties were measured using the polymer which repeated manufacture of a propylene polymer twice and was obtained on the same conditions as the above. The result was shown in Table 1.

[0102]

[Table 1]

	実施例 1	実施例 2	比較例 1
破断伸び (%)	880	910	830
破断強度 (MPa)	24.5	27.9	24.1
永久伸び (%)	1.4	5.6	1.6
圧縮永久歪 (%)	5.7	7.3	5.5
デュロメーター硬度	HDA80	HDA90	HDA87
ヘイズ (%)	9	1.6	2.4

[0103]

[Effect of the Invention] The elastic polypropylene of this invention is polypropylene which has the elasticity which was excellent in transparency and was excellent with high transparency even in the use as which a comparatively high durometer degree of hardness is required especially.

[Translation done.]